

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

REC'D 09 DEC 2004

WIPO

PCT

**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung****Aktenzeichen:**

103 34 656.2

Anmeldetag:

30. Juli 2003

Anmelder/Inhaber:Celanese Ventures GmbH,
65926 Frankfurt am Main/DE**Bezeichnung:**Neue Polyvinylester- und neue Polyvinylalkohol-
Copolymere**IPC:**

C 08 F 4/40

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ur-
sprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 3. November 2004
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident

Im Auftrag

Hoß

Neue Polyvinylester- und neue Polyvinylalkohol-Copolymere

Die vorliegende Erfindung betrifft Initiatorsysteme, Verfahren zur Herstellung von Initiatorsystemen, Blockcopolymeren, Verfahren zur Herstellung von Blockcopolymeren, Verfahren zur Reinigung von Blockcopolymeren, Verfahren zur chemischen Modifikation von Blockcopolymeren und Verwendungen von Blockcopolymeren.

10

Blockcopolymeren sind Polymere, deren Moleküle aus linear verknüpften Blöcken bestehen. Unter Block versteht man dabei einen Abschnitt eines Polymer-Moleküls, der mehrere identische Repetiereinheiten umfaßt und mindestens ein konstitutionelles oder konfigurations Merkmal besitzt, das sich von denen der angrenzenden Abschnitte (Blöcke) unterscheidet. Die Blöcke sind direkt oder durch konstitutionelle Einheiten, die nicht Teil der Blöcke sind, miteinander verbunden. Blockcopolymeren können aus chemisch verschiedenen Monomeren oder aus chemisch identischen Monomeren, wobei in den Blöcken eine unterschiedliche Taktizität vorliegt, aufgebaut werden (Quelle: Römpf Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

20

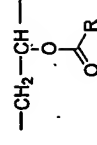
Viele Blockcopolymeren zeichnen sich im Vergleich mit Homopolymeren oder Polymerblends durch verbesserte Eigenschaften aus, wie z.B. verbesserte Verarbeitbarkeit und verbesserte Produkteigenschaften. Desweiteren können mit Blockcopolymeren neue Anwendungsfelder erschlossen werden. Die Polymereigenschaften können durch die Wahl und die Verknüpfung der Polymerblöcke, sowie durch die Kettenlängen und gegebenenfalls der Taktizitäten gezielt eingestellt und den entsprechenden Anwendungsbereichen angepaßt werden.

25

Bis heute ist die Herstellung von Blockcopolymeren auf der Basis von Polyvinylacetat und Polyvinylalkohol eine große Herausforderung. Polyvinylacetat-Polyethylenglycol-Blockcopolymeren sind bis auf ein in der Literatur beschriebenes Beispiel (J. Huang, X. Huang, W. Hu, *Macromol. Chem. Phys.* 1997, 198, 2101 – 2109.) unbekannt und haben bislang noch keine kommerzielle Anwendung. Polyvinylalkohol-Polyethylenglycol-Blockcopolymeren sind gänzlich unbekannt. Weitere Polyvinylester-Polyalkylenglycol-Blockcopolymeren und Polyvinylalkohol-Polyalkylenglycol-Blockcopolymeren, wie beispielsweise Polyvinylacetat-Polypropylenglycol- und Polyvinylalkohol-Polypropylenglycol-Blockcopolymeren sind noch nicht beschrieben.

10.

Polyvinylester sind aus Vinylestern zugängliche Polymere mit der Gruppierung

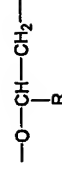


als Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Polyvinylacetate (R = CH₃) mit Abstand die größte technische Bedeutung. Polyvinylacetat ist ein wichtiges thermoplastisches Polymer und wird unter anderem als Klebstoff (Komponente), Lackrohstoff, für Verpackungsfolien, für die Beschichtungen von Papier und Lebensmitteln (Wurst- u. Käsebeschichtungen), als Additiv für Beton und als Rohstoff für die Herstellung von Polyvinylalkoholen und Polyvinylacetalen verwendet (Römpf Lexikon Chemie – Version 2.0, Stuttgart/New York: Georg Thieme Verlag 1999).

15

20

Polyalkylenglycole sind aus Alkylenoxiden zugängliche Polymere mit der Gruppierung



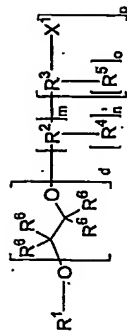
25

als Grundbaustein der Makromoleküle. Von diesen haben die Polyethylenglycole (R = H) mit Abstand die größte technische Bedeutung. Polyethylenglycol ist ein wichtiges industrielles Polymer und wird unter anderem als Lösungsvermittler,

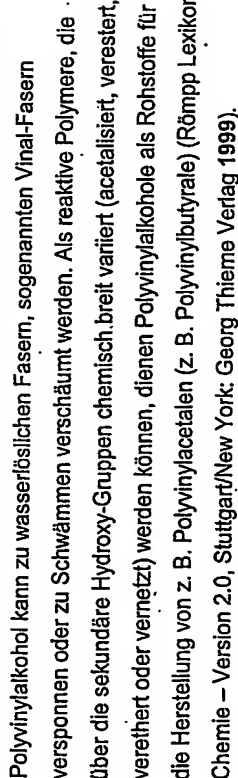
30

Wakioka, K.-Y. Baek, T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **2002**, *35*, 330-333) über einen Prozeß, der sich in den technischen Maßstab übertragen läßt, neue Polyvinylester-Blockcopolymere erhalten werden können. Desweiteren können aus diesen Polyvinylester-Blockcopolymeren Polyvinylalkohol-Blockcopolymere hergestellt werden, die sich hervorragend als wasserlösliche Filme, biologisch abbaubare und wasserlösliche Polymere, Detergentien, Klebstoffkomponente und Emulgator eignen.

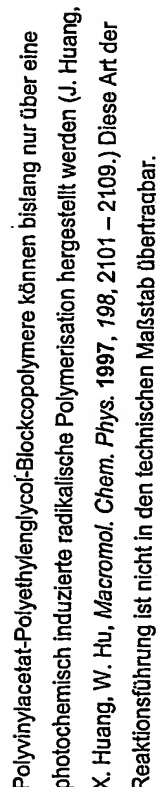
Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Initiatorsysteme zur Herstellung von Polyvinylethern, die mindestens einen Initiator der Formel I, Ia oder Ib, mindestens eine Metallverbindung der Formel II und gegebenenfalls mindestens ein Additiv der Formel III:



Formel 1.



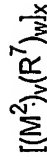
20



Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch die Verwendung von neuen Initiatorsystemen über eine kontrollierte radikalische Polymerisation (DE102386659-



Formel II



Formel III

worin:

- 10 Z ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Kohlenstoff oder Silicium, ist, oder ein aromatisches Grundgerüst mit mindestens vier Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor, Stickstoff oder Phosphor ausgetauscht sein können, und wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten; oder ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist, welches auch Heteroatome wie Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, wobei sich bevorzugte aliphatische Grundgerüste aus der Gruppe Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, oder aus der Gruppe Cycloheteroalkyl, wie beispielsweise Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran, Pyran, Dihydropyran, Tetrahydropyran, Oxepan, Oxocan, oder aus der Gruppe der Saccharide, wie beispielsweise alpha-Glucose, beta-Glucose, ableiten lassen, und
- 15 X¹ jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist, und

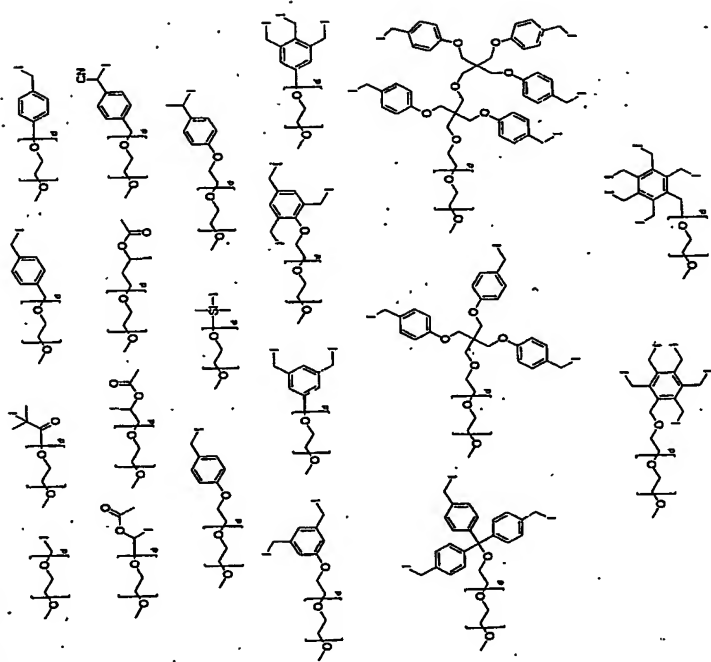
- R¹ gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- R² gleich oder verschieden ist und eine verbrückende C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe zwischen dem Zentralatom Z und der initiiierenden Einheit [R³·X¹] oder Silicium oder Sauerstoff bedeutet, und
- R³ gleich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und
- R⁴ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- R⁵ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,
- R⁶ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Wasserstoff und Methyl bedeutet, und
- d gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und eine Zahl zwischen 5 und 100000 bedeutet, und
- i eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- m jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- n jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- o jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und
- p jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- q eine ganze natürliche Zahl ist und für 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- M¹ jeweils gleich oder verschieden ist und ein Übergangsmetall der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Chrom, Molybdän, Ruthenium, Eisen, Rhodium, Nickel, Palladium oder Kupfer, besonders bevorzugt Eisen oder Ruthenium ist, und
- X² jeweils gleich oder verschieden ist und Sauerstoff oder ein Halogenatom, besonders bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist, und

- L jeweils gleich oder verschieden ist und ein Ligand, bevorzugt kohlenstoffhaltiger Ligand wie z.B. Methyl, Phenyl, Cymol, Cumol, Toluyl, Mesityl, Xylol, Indenyl, Benzyliden, Cyclopentadienyl oder Carbonyl, ein stickstoffhaltiger Ligand, wie z.B. Triethylamin, Tetramethylethylenediamin, Pyridin, 2,2'-Bipyridyl, substituiertes 2,2'-Bipyridyl, 1,10-Phenanthrolin, Phenylpyridin-2-yl-methylenamin, Acetonitril, substituiertes Imidazolidin oder Terpyridyl, ein phosphorhaltiger Ligand, wie z.B. Triphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan oder BINAP ist, und
- r jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- s jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- t jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- u eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- M² gleich oder verschieden ist und ein Element der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt Li, Mg, Ti, B, Al, P oder N ist, und
- R² gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, ein Halogenatom oder eine C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder i-Propoxy ist, und
- v gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- w gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- x eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht.
- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltigen Gruppe bevorzugt die Reste C₁ – C₂₀ – Alkyl, besonders bevorzugt Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, s-Pentyl, Cyclopentyl, n-Hexyl, Cyclohexyl, n-Octyl oder Cyclooctyl, C₁ – C₂₀ – Alkenyl, besonders bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl, Cyclohexenyl, Octenyl oder Cyclooctenyl, C₁ – C₂₀ – Alkynyl, besonders bevorzugt

Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl, C₆ – C₂₀ – Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl oder Anthracenyl, C₁ – C₂₀ – Fluoralkyl, besonders bevorzugt Trifluormethyl, Pentafluorethyl oder 2,2,2-Trifluoroethyl, C₆ – C₂₀ – Aryl, besonders bevorzugt Phenyl, Biphenyl, Naphthyl, Anthracenyl, Triphenylenyl, [1,1':3',1''Terphenyl-2'-yl, Binaphthyl oder Phenanthrenyl, C₆ – C₂₀ – Fluoraryl, besonders bevorzugt Tetrafluorophenyl oder Heptafluoronaphthyl, C₁ – C₂₀ – Alkoxy, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy, n-Butoxy, i-Butoxy, s-Butoxy oder t-Butoxy, C₆ – C₂₀ – Aryloxy, besonders bevorzugt Phenoxy, Naphthoxy, Biphenyloxy, Anthracenyloxy, Phenanthrenyloxy, C₇ – C₂₀ – Arylalkyl, besonders bevorzugt o-Tolyl, m-Tolyl, p-Tolyl, 2,6-Dimethylphenyl, 2,6-Diethylphenyl, 2,6-Diisopropylphenyl, 2,6-Di-*t*-butylphenyl, o-*t*-Butylphenyl, m-*t*-Butylphenyl, p-*t*-Butylphenyl, C₇ – C₂₀ – Alkylaryl, besonders bevorzugt Benzyl, Ethylphenyl, Propylphenyl, Diphenylmethyl, Triphenylmethyl oder Naphthalinylmethyl, C₇ – C₂₀ – Aryloxyalkyl, besonders bevorzugt o-Methoxyphenyl, m-Phenoxyphenyl, p-Phenoxyphenyl, C₁₂ – C₂₀ – Aryloxyaryl, besonders bevorzugt p-Phenoxyphenyl, C₆ – C₂₀ – Heteroaryl, besonders bevorzugt 2-Pyridyl, 3-Pyridyl, 4-Pyridyl, Chinolinyl, Isochinolinyl, Acridinyl, Benzochinolinyl oder Benzoisochinolinyl, C₄ – C₂₀ – Heterocycloalkyl, besonders bevorzugt Furyl, Benzofuryl, 2-Pyrolidinyl, 2-Indolyl, 3-Indolyl, 2,3-Dihydroindolyl, C₆ – C₂₀ – Arylalkenyl, besonders bevorzugt o-Vinylphenyl, m-Vinylphenyl, p-Vinylphenyl, C₆ – C₂₀ – Arylalkinyl, besonders bevorzugt o-Ethinylphenyl, m-Ethinylphenyl oder p-Ethinylphenyl, C₂ – C₂₀ – heteroatomhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Carbonyl, Benzoyl, Oxybenzoyl, Benzoyloxy, Acetyl, Acetoxy oder Nitril verstanden, wobei eine oder mehrere C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltige Gruppen ein cyclisches System bilden können.

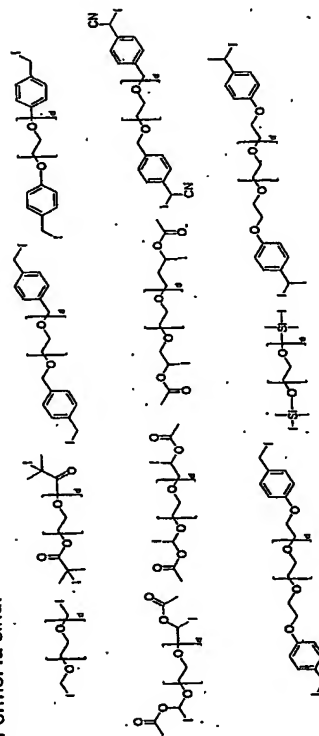
Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden unter einer verbrückenden C₁ – C₂₀ – kohlenstoffhaltigen Gruppe bevorzugt C₁ – C₂₀ – Alkyl, besonders bevorzugt Methylen, Ethylen, Propylen, Butylen, Pentylen, Cyclopentylen, Hexylen oder Cyclohexylen, C₁ – C₂₀ – Alkenyl, besonders bevorzugt Ethenyl, Propenyl, Butenyl, Pentenyl, Cyclopentenyl, Hexenyl oder Cyclohexenyl, C₁ – C₂₀ – Alkynyl, besonders bevorzugt o-Ethinyl, Propinyl, Butinyl, Pentinyl oder Hexinyl, C₁ – C₂₀ – Aryl, besonders bevorzugt o-Phenyl, m-Phenyl oder p-Phenyl, C₁ – C₂₀ – heteroatomhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Carbonyl, Oxy-carbonyl, Carbonyloxy, Carbamoyl oder Amido verstanden.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel I sind:



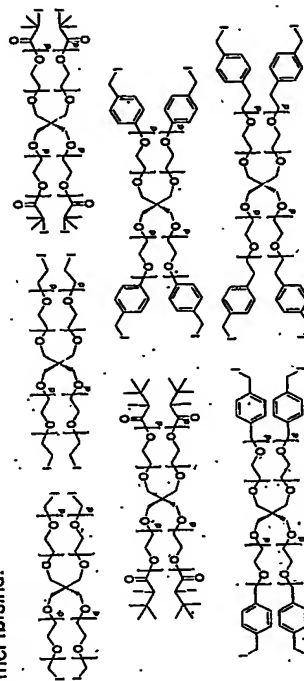
worin d die oben genannte Bedeutung hat.

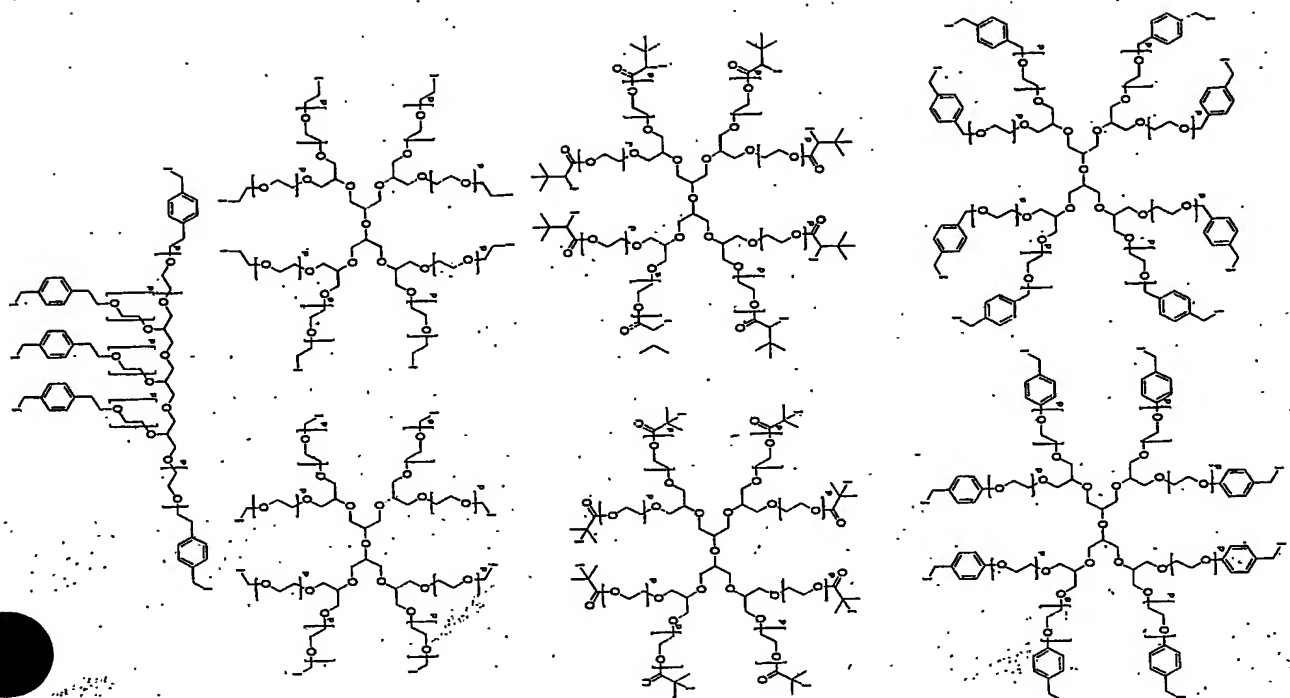
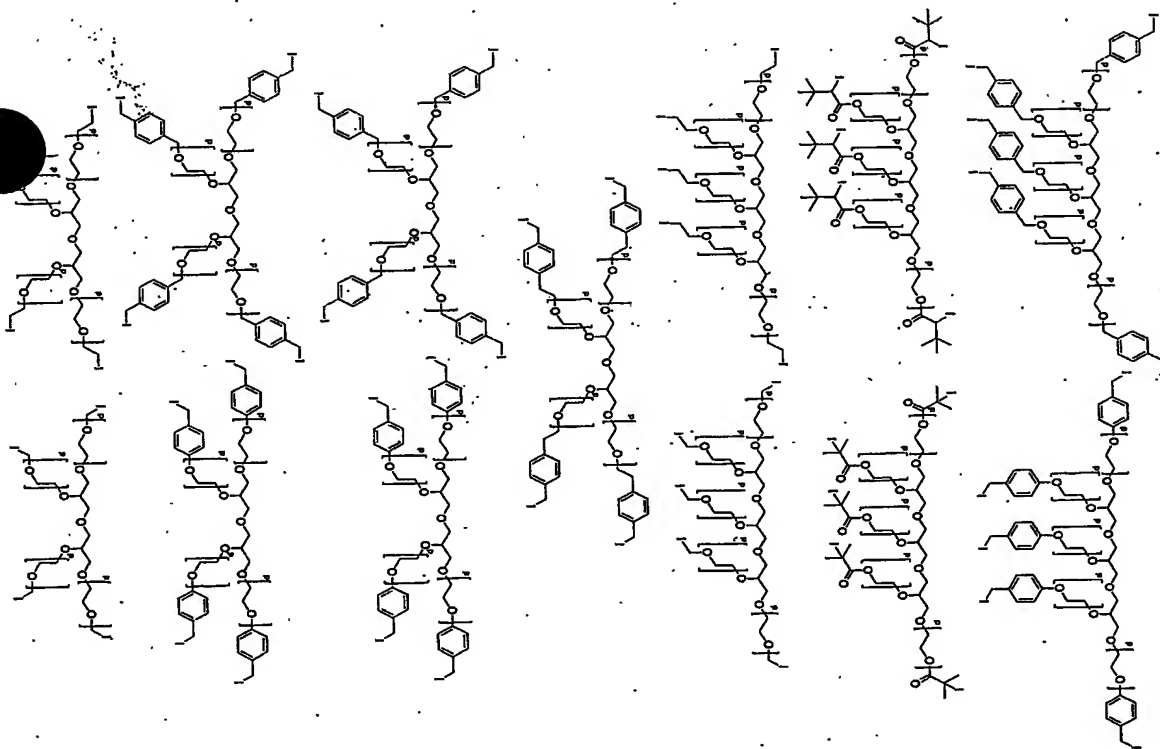
Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel Ia sind:

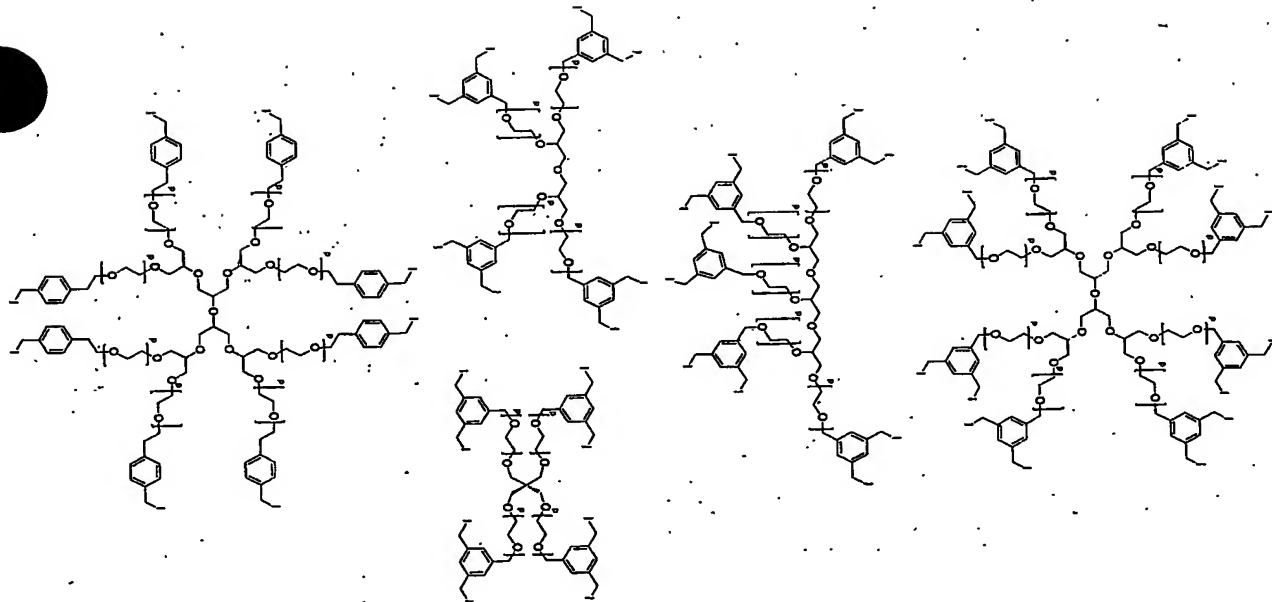


worin d die oben genannte Bedeutung hat.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel Ib sind:

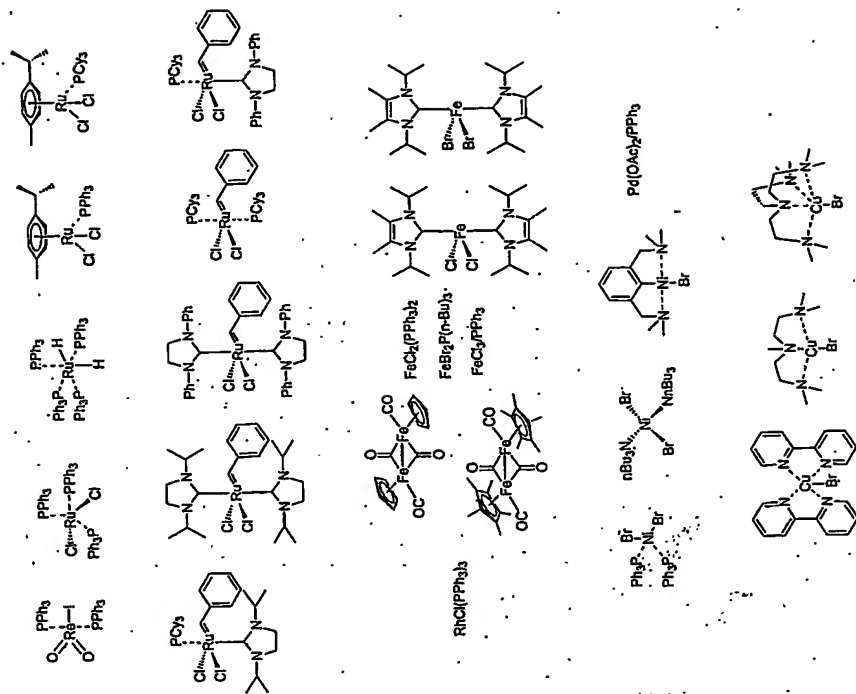






worin d die oben genannte Bedeutung hat.

Erläuternde Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Verbindungen der Formel II sind:



Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für Additive der Formel III sind:

Al(OMe)₃; Al(OEt)₃; Al(O-*n*Pr)₃; Al(O-*i*Bu)₃; Al(O-*t*Bu)₃;
 MeA[(O-2,6-di-*t*butylphenyl)₂]; Al(OPh)₃; Ti(OMe)₄; Ti(O-*n*Pr)₄; Ti(O-*i*Pr)₄;
 Ti(O-*n*Bu)₄; Ti(O-*s*Bu)₄; Ti(O-*i*Bu)₄; LiOMe; LiOEt; LiO-*n*Pr; LiO-*i*Pr; LiO-*n*Bu; LiO-*s*Bu;
 LiO-*t*Bu; B(OMe)₃; B(OEt)₃; B(O-*n*Pr)₃; B(O-*i*Pr)₃; B(O-*s*Bu)₃; B(O-*t*Bu)₃; PPh₃; P-*i*Bu₃; Et₃N; *n*Bu₂NH.

Hierin bedeuten die Abkürzungen Me = Methyl, Et = Ethyl, nPr = n-Propyl, iPr = iso-Propyl, nBu = n-Butyl, sBu = sec-Butyl, tBu = tert-Butyl und Ph = Phenyl

Die erfindungsgemäßen Initiatorsysteme werden durch Reaktion einer Verbindung der Formel I, Ia oder Ib mit einer Metallverbindung der Formel II erhalten. Bevorzugt ist eine Umsetzung bei der eine Metallverbindung der Formel II stöchiometrisch im Verhältnis zu den anwesenden radikalstartenden Halogenid-Gruppen X¹ eingesetzt wird. Gegebenenfalls kann bei der Herstellung des Initiatorsystems ein Additiv der Formel III zugegen sein, oder es kann gegebenenfalls ein Additiv der Formel III nachträglich eingebracht werden. Die Konzentration an Additiv der Formel III kann zwischen 0.001 und 100 mol % bezogen auf eingesetztes Monomer betragen, besonders bevorzugt beträgt die Konzentration an Additiv der Formel III 0.01 und 20 mol % bezogen auf eingesetztes Monomer. Die Herstellung des Initiatorsystems kann in Gegenwart eines oder mehrerer Lösungsmittel oder in Vinyestern, bevorzugt in Vinylacetat, oder in einem anderen flüssigen Monomer erfolgen.

Weiterer Bestandteil der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Polymerisation von Vinyestern unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Initiatorsystems, wobei unter Polymerisation sowohl die Homopolymerisation von Vinyestern, als auch die Copolymerisation von Vinyestern mit anderen Olefinen verstanden wird. Beispiele für andere Olefine sind 1-Olefine mit 2 - 20, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 1-Decen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinylnorbornen, Norbornadien, Ethylnorbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Cyclopentadien, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen, und polare Monomere wie Methylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylsäure, Ethylacrylat, n-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

Bevorzugt wird in dem erfindungsgemäßen Verfahren Vinylacetat homopolymerisiert, oder Vinylacetat mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen, wie Styrol, Norbornen, Methylacrylat, Methylmethacrylat, Acrylsäure, Ethylacrylat, n-Butylacrylat oder 2-Ethylhexylacrylat copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Vinylacetat/Methylmethacrylat-Copolymere oder Vinylacetat/Methylmethacrylat/Styrol-Terpolymere.

Die Polymerisation wird bei einer Temperatur von 0 bis 300 °C, bevorzugt 50 bis 200°C, ganz besonders bevorzugt 50 - 80 °C durchgeführt. Der Druck beträgt 0.5 bis 2000 bar, bevorzugt 1 bis 64 bar. Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in Emulsion, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden. Geeignete Lösungsmittel für die Polymerisation sind beispielsweise Ether, wie Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Dioxan, Anisol, Diphenylether, Ethylphenylether, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentan, Hexan und dergleichen oder aromatische Kohlenwasserstoffe wie Benzol, Toluol, Xylole und dergleichen, sowie Ethylacetat, Aceton, N,N-Dimethylformamid, Ethylencarbonat, Methanol, Ethanol, Propanol, Isopropanol oder Wasser. Es können auch Mischungen verschiedener Lösungsmittel in unterschiedlichen Mengenverhältnissen erfindungsgemäß eingesetzt werden.

Ganz besonders bevorzugt sind Initiatorsysteme zur Herstellung von Polyvinylacetat-Blockcopolymeren bestehend aus einer Verbindung der Formeln I, Ia oder Ib, Cyclopentadienylisocyanat dimer (Formel II) und Aluminiumtriisopropoxid (Formel III).

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Reinigung der gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere umfassend folgende Schritte:

- (A) Umsetzung von mindestens einer Verbindung der Formel I, Ia oder Ib mit mindestens einer Metallverbindung der Formel II, gegebenenfalls in Gegenwart mindestens eines Additives der Formel III;
- (B) Einengen des Reaktionsgemisches aus Schritt A) zur Entfernung von Restmonomer und Lösungsmitteln, und
- (C) Aufbäumen des Reaktionsgemisches aus Schritt B) in einem oder mehreren organischen Lösungsmittel(n),
- (D) gegebenenfalls Oxidation des in der Mischung befindlichen Katalysators durch Rühren in Gegenwart von Luftsauerstoff oder Zugabe von Oxidationsmitteln,
- (E) gegebenenfalls Abtrennung der bei der Oxidation in Schritt D) entstandenen Reaktionsprodukte,
- (F) Ausfällung des Polymeren durch Zugabe der Polymerlösung zu einem oder mehreren unpolaren aprotischen Lösungsmittel(n) und Abtrennung des

überstehenden Lösungsmittel und gegebenenfalls Trocknungsmittel erhaltenen Polymeren,

- (G) gegebenenfalls erneutes Lösen des aus Schritt F) erhaltenen Polymeren in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln(n),
- (H) Ausfällung des Polymeren durch Zugabe der Lösung aus Schritt G) zu Wasser oder zu einer wäßrigen Lösung einer Säure oder einer wäßrigen Lösung einer Base, gegebenenfalls unter Rühren und Kühlung,
- (I) Isolierung des ausgefallenen Polymeren, vorzugsweise durch Filtration oder Abdekantieren, gegebenenfalls Waschen des Polymeren mit Wasser oder einer der unter Schritt H) genannten Flüssigkeiten,
- (J) Gegebenenfalls Wiederholung der Schritte G), H) und I)
- (K) Trocknung des Polymeren.

Bei den in Schritt C) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (I) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (II) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (III) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (IV) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (V) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (VI) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (VII) Ethylencarbonat oder (VIII) N,N-Dimethylformamid.

Bei dem in Schritt D) eingesetzten Oxidationsmitteln handelt es sich insbesondere um Wasserstoffperoxid, Natriumperoxid, Natriumhypochlorit, Natriumperborat, Natriumperoxodisulfat, Kaliumperoxodisulfat, Kaliumpermanganat, Kaliumchlorat, Calciumperoxid, tert-Butylhydroperoxid, oder m-Chlorperbenzoesäure, wobei die Zugabe des Oxidationsmittels entweder als Substanz oder in Lösung erfolgen kann.

Bei den in Schritt F) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich insbesondere um aliphatische Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt um n-Pentan, n-Hexan, Isohexan oder n-Heptan.

Bei den in Schritt G) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (I) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (II)

Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (III) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (IV) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (V) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (VI) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (VII) Ethylencarbonat oder (VIII) N,N-Dimethylformamid.

Bei den in Schritt H) eingesetzten Säuren handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Säuren, insbesondere um Fluorwasserstoff, Salzsäure, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Hypophosphorige Säure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure, Ammoniumchlorid oder Citronensäure. Bei den in Schritt H) eingesetzten Basen handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Basen, insbesondere um Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Ammoniak, Tetramethylethylenediamin, Trimethylamin, Triethylamin, EDTA-Natriumsalz oder Hexamethylentetramin.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren aufbereitete Polymer ist farblos und enthält kein Lösungsmittel und kein restliches Monomer.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Schritte A) und B) wie zu vor beschrieben, Auflösen des Reaktionsgemisches gemäß Schritt C) in Aceton, Toluol und/oder Methanol, Ausfällung des Polymeren gemäß Schritt F) durch Zugabe der Lösung aus Schritt C) zu n-Heptan und nachfolgender Abtrennung des Lösungsmittels, erneutes Lösen des Polymeren in Aceton gemäß Schritt G), Zugabe der Lösung, vorzugsweise unter Rühren, zu einer anorganischen Säure gemäß Schritt H), Isolierung des ausgefallenen Polymeren und Waschen des Polymeren mit Wasser und nachfolgende Trocknung des Polymeren.

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt die Schritte A) und B) wie zuvor beschrieben, Auflösen des Reaktionsgemisches gemäß Schritt C) in Aceton, Ausfällung des Polymeren gemäß Schritt F) durch Zugabe der Lösung aus Schritt C) zu n-Heptan und nachfolgender Abtrennung des Lösungsmittels, erneutes Lösen des Polymeren in Aceton gemäß

Schritt G), Zugabe der Lösung, vorzugsweise unter Rühren, einer 1 molaren Salzsäure gemäß Schritt H), Isolierung des ausgefallenen Polymers und Waschen des Polymers mit Wasser und nachfolgende Trocknung des Polymers.

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Umsetzung der wie oben hergestellten Polyvinylester-Polyalkylenglycol-Blockcopolymeren zu Polyvinylalkohol-Polyalkylenglycol-Blockcopolymeren umfassend folgende Schritte:

- L) Auflösen des Polymers aus Schritt K) in einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln,
- M) Zutropfen der Lösung aus L) zu einer Lösung einer Säure oder einer Lösung einer Base in einem oder mehreren wäßrigen oder einem oder mehreren organischen Lösungsmitteln(n), gegebenenfalls unter Erwärmung und Rühren,
- N) Reaktion des Gemisches aus M) für eine bestimmte Dauer, gegebenenfalls unter Erwärmung und Rühren,
- O) Isolierung des Polymers durch Filtration des Gemisches aus N),
- P) Waschen des Polymers mit einem organischen Lösungsmittel, und
- Q) Trocknung des Polymers.

Bei den in Schritt L) und P) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid.

Bei den in Schritt M) eingesetzten Säuren handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Säuren, insbesondere um Fluorwasserstoff, Salzsäure, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Hypophosphorige Säure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure, Ammoniumchlorid oder Citronensäure. Bei den in Schritt M) eingesetzten Basen handelt es sich vorzugsweise um anorganische

und/oder organische Basen, insbesondere um Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Magnesiumhydroxid, Calciumhydroxid, Ammoniak, Tetramethylethylen diammin, Trimethylamin, Triethylamin, EDTA-Natriumsalz oder Hexamethylen tetramin. Bei den in Schritt M) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran, Anisol oder Dioxan, (iv) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid, sowie um Wasser.

Über die Reaktionsdauer in Schritt N) läßt sich der Verseifungsgrad des Polymers einstellen, eine kürzere Reaktionsdauer führt zu einem geringeren Verseifungsgrad, während eine längere Reaktionsdauer zu einer vollständigen Verseifung führt.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Auflösen des Polymers gemäß Schritt L) in Methanol und/oder Aceton, Zutropfen der Lösung zu einer methanolischen oder wäßrigen Lösung einer anorganischen Base gemäß Schritt M), Reaktion des Gemisches aus M) bei erhöhter Temperatur gemäß Schritt N) für eine bestimmte Dauer, Filtration der Suspension gemäß Schritt O) und Waschen des Polymers mit Methanol und/oder Aceton gemäß Schritt P) und Trocknung des Polymers gemäß Schritt Q).

Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Auflösen des Polymers gemäß Schritt L) in Methanol, Zutropfen der Lösung zu einer methanolischen Lösung von Natriumhydroxid (1 % NaOH in Methanol) gemäß Schritt M), Reaktion des Gemisches aus M) bei 50°C gemäß Schritt N) für eine Stunde, Filtration der Suspension gemäß Schritt O) und Waschen des Polymers mit Methanol gemäß Schritt P) und Trocknung des Polymers gemäß Schritt Q).

Weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Umsetzung der wie oben dargestellt Polyvinylalkohol-Polyalkylenglycol-Blockcopolymeren zu Polyvinylacetal-Polyalkylenglycol-Blockcopolymeren umfassend folgende Schritte:

- 5 R) Auflösen des Polymers aus Schritt Q) in Wasser oder einer wäßrigen Lösung einer Säure,
- S) Zutropfen der Lösung aus R) zu einem Keton oder einem Aldehyd, gegebenenfalls unter Rühren und Erhitzen,
- 10 T) Reaktion des Gemisches aus S) für eine bestimmte Dauer, gegebenenfalls unter Erwärmung und Rühren,
- U) gegebenenfalls Zugabe einer Säure und Reaktion des Gemisches für eine bestimmte Dauer, gegebenenfalls unter Erwärmung und Rühren,
- V) Isolierung des Polymers durch Filtration des Gemisches aus T) oder aus U) und Waschen des Polymers mit Wasser,
- 15 W) gegebenenfalls Reinigung des Polymers durch Auflösen in einem organischen Lösungsmittel und Ausfällung durch Zugabe der Lösung zu Wasser und Isolierung des Polymers, beispielsweise durch Filtration,
- X) Trocknung des Polymers.

Bei den in Schritt R) und U) eingesetzten Säuren handelt es sich vorzugsweise um anorganische und/oder organische Säuren, insbesondere um Fluorwasserstoff, Salzsäure, Bromwasserstoff, Iodwasserstoff, Phosphorsäure, Phosphorige Säure, Hypophosphorige Säure, Schwefelsäure, Schweflige Säure, Essigsäure, Weinsäure, Salpetersäure, Salpetrige Säure, Ammoniumchlorid oder Citronensäure.

Bei den in Schritt S) eingesetzten Aldehyden und Ketonen handelt es sich vorzugsweise um Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Butyraldehyd, Pentanal, Hexanal, Heptanal, Octanal, Nonanal, Decanal, Aceton, Diethylketon, Methylethylketon oder Methyl-Iso-butylketon.

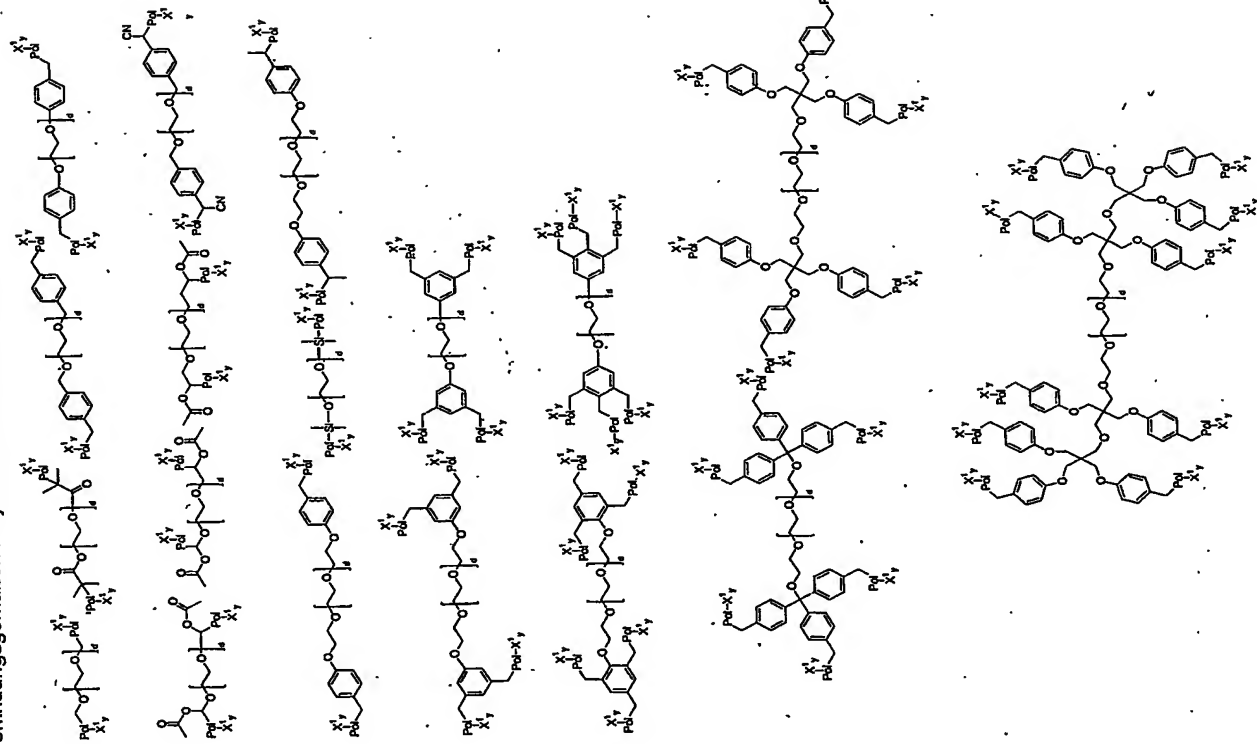
Bei den in Schritt W) eingesetzten Lösungsmitteln handelt es sich vorzugsweise um (i) aromatische Kohlenwasserstoffe insbesondere Toluol, Benzol oder Xylol, (ii) Ketone insbesondere Aceton, Diethylketon oder Methylisobutylketon, (iii) Ether insbesondere Diethylether, Dibutylether, Methyl-tert-butylether, Tetrahydrofuran,

Anisol oder Methanol, (iv) Ester insbesondere wie Methylacetat oder Ethylacetat, (v) Alkohole insbesondere Methanol, Ethanol oder Isopropanol, (vi) halogenierte Kohlenwasserstoffe insbesondere Dichlormethan oder Trichlormethan, sowie um (vii) Ethylencarbonat oder (viii) N,N-Dimethylformamid.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Auflösen des Polymers gemäß Schritt R) in Wasser oder einer wäßrigen Lösung einer Säure, Zutropfen der Lösung aus R) zu einem Keton oder einem Aldehyd gemäß Schritt S), Reaktion des Gemisches aus S) bei erhöhter Temperatur gemäß Schritt T) für eine bestimmte Dauer, gegebenenfalls Zugabe von einer Säure, Filtration der Suspension aus T) oder aus U), und Waschen des Polymers mit Wasser gemäß Schritt V), gegebenenfalls Reinigung des Polymers durch Auflösen in einem organischen Lösungsmittel und Ausfällung durch Zugabe der Lösung zu einem wäßrigen Lösungsmittel gemäß Schritt W) und Trocknung des Polymers gemäß Schritt X).

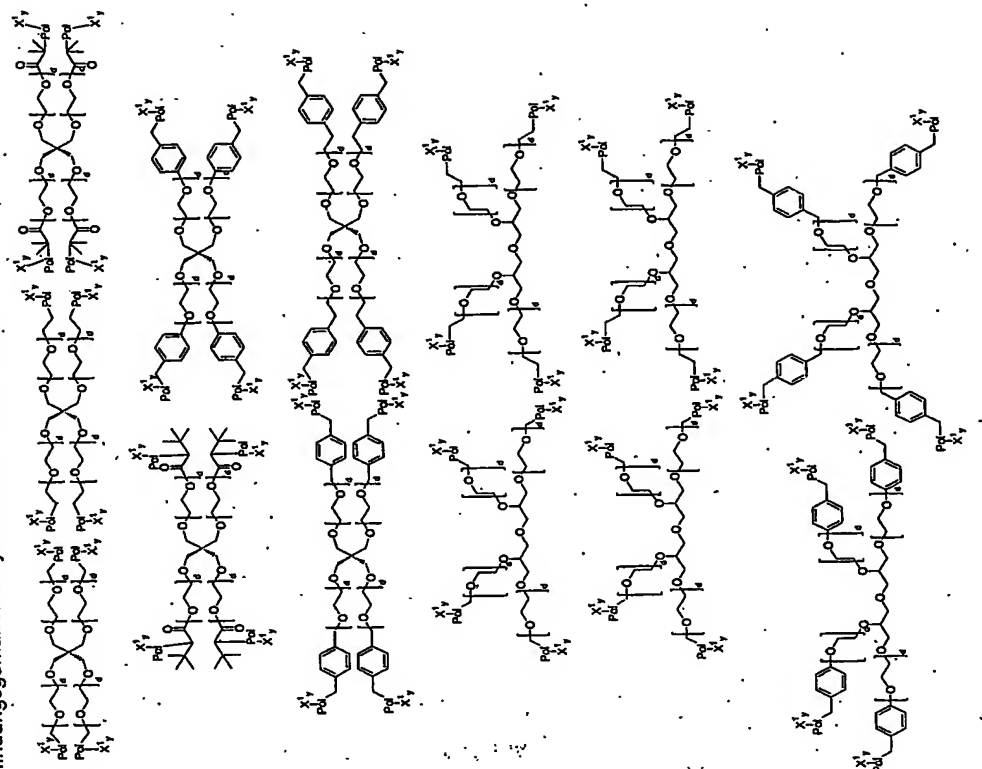
Eine besonders bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfaßt das Auflösen des Polymers gemäß Schritt R) in 0.5 – 1%iger wäßriger Schwefelsäure, Zutropfen der Lösung aus R) zu Butyraldehyd gemäß Schritt S), Reaktion des Gemisches aus S) bei 50 – 55°C gemäß Schritt T) für zwei Minuten, Zugabe von 2 % konzentrierter Schwefelsäure und Rühren des Gemisches bei 50 – 55°C für eine Stunde gemäß Schritt U), Filtration der Suspension aus U) und Waschen des Polymers mit Wasser gemäß Schritt V), Reinigung des Polymers durch Auflösen in Methanol und Ausfällung durch Zugabe der Lösung zu Wasser gemäß Schritt W) und Trocknung des Polymers gemäß Schritt X).

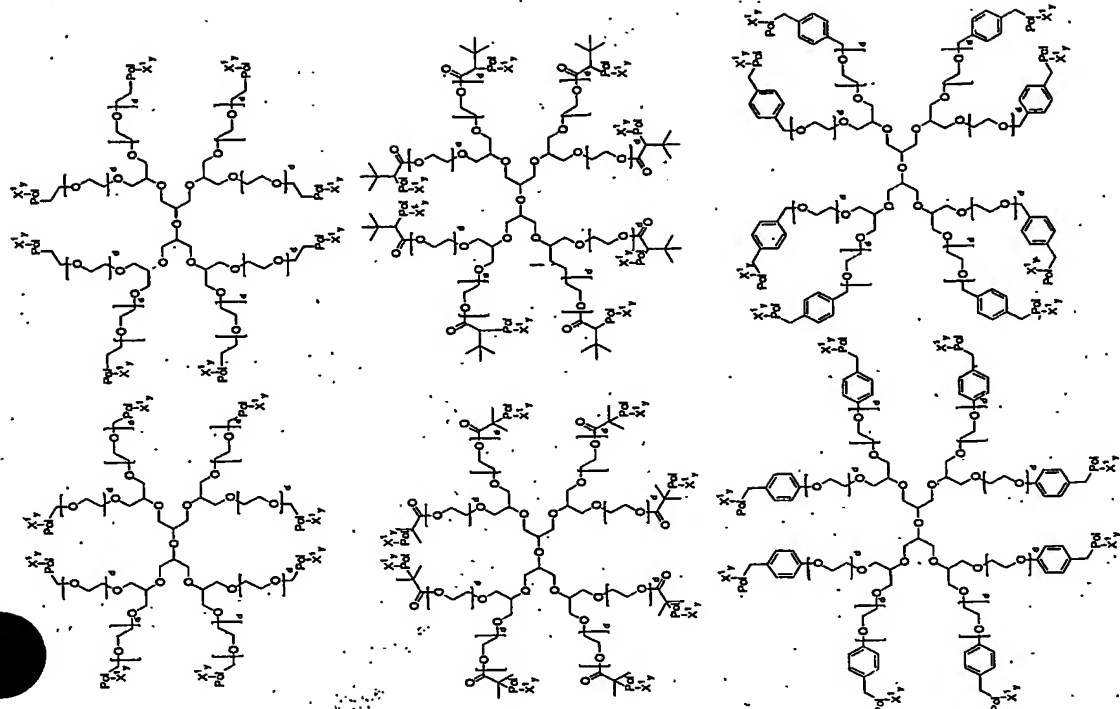
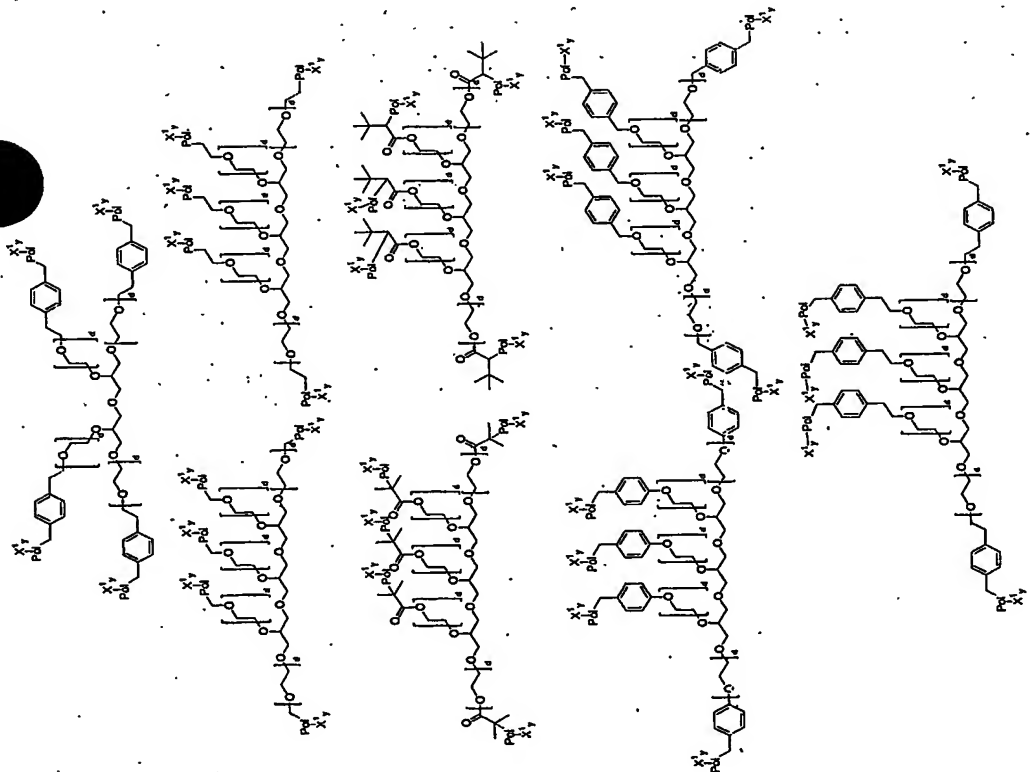
Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für erfindungsgemäßen Polymere der Formel IVa sind:

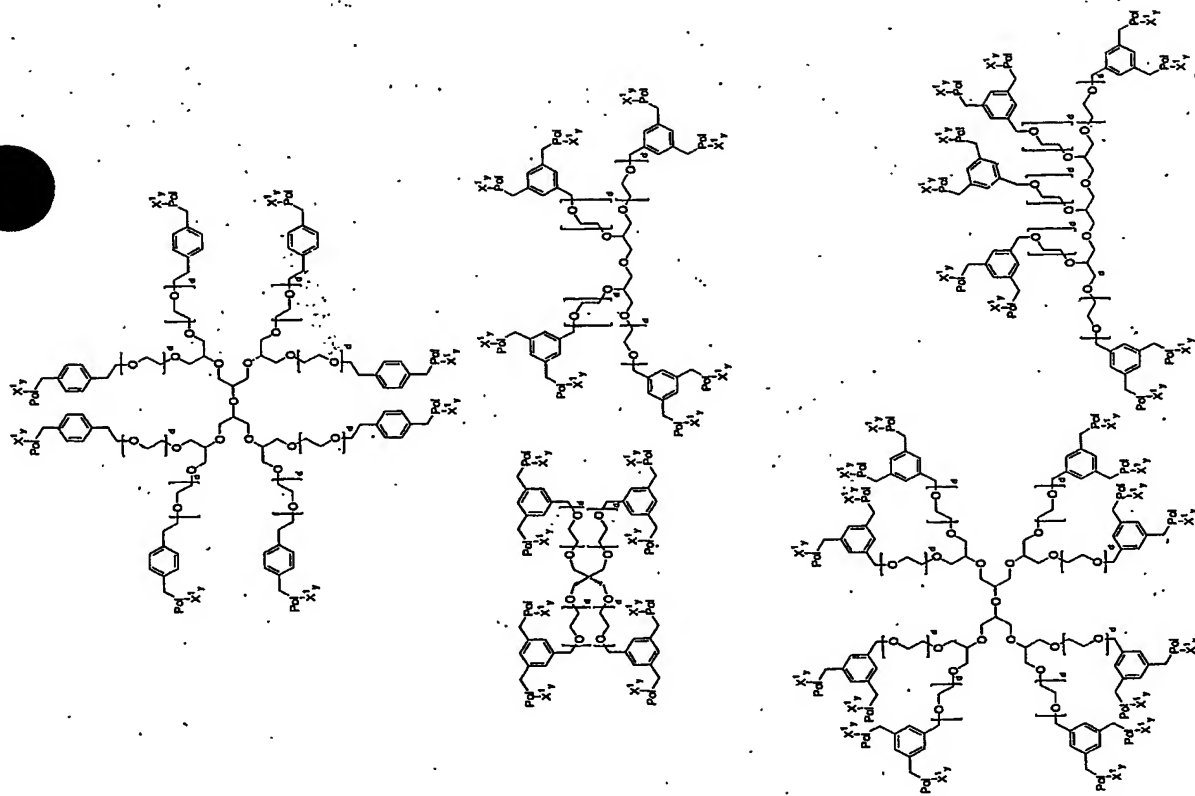


worin Pol, X¹, d und y die gleiche Bedeutung wie oben genannt haben.

Erläuternde, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele für die erfindungsgemäßen Polymere der Formel IVb sind:







Desweiteren können aus diesen Polyvinylester-Blockcopolymeren Polyvinylalkohol-Blockpolymere hergestellt werden, die sich hervorragend als wasserlösliche Filme, biologisch abbaubare und wasserlösliche Polymere, Detergentien, Klebstoffkomponente und Emulgator eignen.

5

Die Polyvinylester-Polyalkylenglycol-Blockpolymere der Formel IV, IVa und IVb eignen sich besonders gut als Additive für Kraftstoffe und Motoröle, als Additive für Beton, als Additive bei der Papierherstellung als Klebstoff(komponente), als Schmiermittel, als Lackkomponente und als Hochleistungskunststoffe.

10

Die Polyvinylalkohol-Polyalkylenglycol-Blockpolymere der Formel IV, IVa und IVb eignen sich besonders gut als wasserlösliche Filme, biologisch abbaubare und wasserlösliche Polymere, Detergentien, Klebstoffkomponente und Emulgator.

15

Die Polyvinylacetal-Polyalkylenglycol-Blockpolymere der Formel IV, IVa und IVb eignen sich besonders gut als Komponente für Primer und Beschichtungsmaterialien, insbesondere für den Korrosionsschutz von Metallen in Wash-Primern (Haftgrundmittel), zur elektrischen Isolierung von Magnetdrähten, für die Herstellung von Verbundglasfolien, als Lackrohstoffe, als Haftgrundmittel, für Textilbeschichtungen, für Klebstoffe und wieder abziehbare Beschichtungen.

20

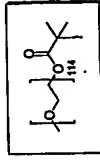
worin Pol, X¹, d und y die gleiche Bedeutung wie oben genannt haben.

Die Erfindung wird durch folgende, die Erfindung jedoch nicht einschränkende Beispiele erläutert.

Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutzgas (Schlenk-Technik bzw. Glove-Box). Alle benötigten Lösemittel wurden vor Gebrauch mit Argon gespült und über Molsieb absolutiert. Das Polyethylenglycol-Stempolymer, das in Beispiel 3 verwendet wird, wurde von Nektar Therapeutics, ehem. Shearwater Polymers (Nektar Therapeutics, P.O. Box 2324, Birmingham, AL 35201, U.S.A.) bezogen. Die Abkürzung PVAc bedeutet Polyvinylacetat, PVOH Polyvinylalkohol und PVB Polyvinylbutyral.

Beispiel 1:

2-Iod-2-methyl-propionsäure-(ω -methoxy-polyethylenglycol)ester

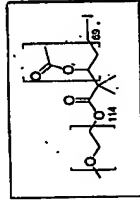


In einem 500 ml Rundkolben werden 21.5 g (4.3 mmol) Polyethylenglycolmonomethylether ($M = 5000$ g/mol) in 100 ml Dichlormethan vorgelegt. Bei 0°C werden 0.435 g (4.3 mmol) Triethylamin und dann 1 g 2-Iod-2-methylpropionsäurechlorid (D. N. Harpp et al., *J. Org. Chem.* 1975, 40, 3420-3427.) zugegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, und dann mit 100 ml Wasser und 50 ml 2 M NaOH gewaschen. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet, wobei das Produkt als weißer Feststoff erhalten wird. Ausbeute: 19.34 g (3.7 mmol, 87 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.62$ (m, ca. 520 H, PEG), 3.36 (s, 3H, PEG-OMe), 2.15 (s, 6H, $\text{C}(\text{CH}_3)_2$) ppm.

Beispiel 2:

Polymerisation von Vinylacetat mit dem Initiator

Beispiel 1

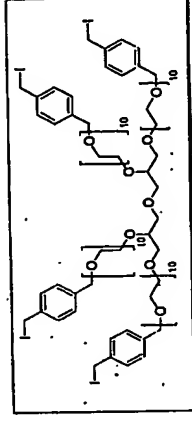


In einen 100 ml Rundkolben werden nacheinander unter Argon folgende Reagenzien gegeben: 85 mg (0.24 mmol) Cyclopentadienyldicarbonylisen(II)-dimer, 2.0 ml

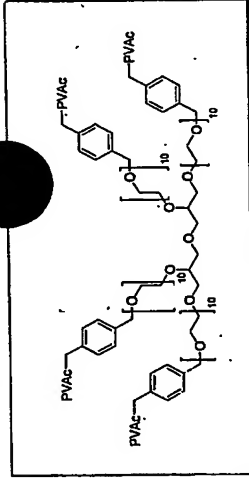
Anisol, 4.0 g (0.48 mmol) Vinylacetat, 2.5 g (0.48 mmol) 2-Iod-2-methylpropionsäure-(ω -methoxy-polyethylenglycol)ester und 0.96 ml (0.24 mmol, $c = 0.25$ mol/l in Anisol) Aluminiumtrisopropoxid. Die Lösung wird 18 Stunden bei 70°C gerührt. Danach wird das Lösungsmittel und restliches Monomer bei 70°C im Vakuum entfernt. Das Produkt wird in 30 ml Methanol gelöst und über Alox 90 N filtriert. Es wird portionsweise mit noch 100 ml Methanol gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt, wobei das Produkt als helles Pulver erhalten wird. Ausbeute: 3.0 g. $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.85$ (PVAc), 3.62 (PEG), 3.35 (PEG- OCH_3), 2.05 – 1.95 (PVAc), 1.90 – 1.63 (PVAc & $\text{OC}(\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{PVAc}$) ppm. GPC: $M_w = 11.000$ g/mol, $M_n = 8700$ g/mol, $M_w / M_n = 1.27$. DSC: $T_m = 54^\circ\text{C}$.

Beispiel 3:

Tetrakis-p-iodmethylphenylmethyl-4-Star-PEG[10]



In einem 250 ml Rundkolben werden 11.1 g (80 mmol) Kaliumcarbonat vorsichtig ausgeheizt. Nach der Zugabe von 150 ml Dimethylformamid, 20 g (10 mmol) Tetrakis-hydroxy-4-Star-PEG[10] ($M_w = 2000$ Da, Nektar Therapeutics, # 0J000D04), und 28.6 g (80 mmol) 1,4-Bisiodmethylbenzol wird das Gemisch 72 h bei 120°C gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abdestilliert und der Rückstand wird in 200 ml Dichlormethan und 100 ml 2 M Salzsäure auf genommen. Die wäßrige Phase wird zweimal mit je 100 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt. Das Produkt wird säulenchromatographisch (Kieselgel, Laufmittel Dichlormethan / Methanol 1:1) gereinigt und als weißer, amorpher Feststoff erhalten. Ausbeute: 19.3 g (6.6 mmol, 66 %). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.07$, 6.99 (2 x d, aromatische H), 4.63 (s, CH_2O) 4.36 (s, CH_2) 3.71 – 3.53 (m, PEG) ppm.

Beispiel 4:**Polymerisation von****Vinylacetat mit dem Initiator****Beispiel 3 und Reinigung des****Polymers Tetrakis-PVAc-****methylphenylmethyl-4-Star-****PEG[10]**

In einen 250 ml Rundkolben werden nacheinander unter Argon folgende Reagenzien

gegeben: 0.71 mg (2.0 mmol) Cyclopentadienyldicarbonylisen(II)-dimer, 20 ml

Anisol, 88.8 ml (960 mmol) Vinylacetat, 2.92 g (1.00 mmol) Tetrakis-p-

iodmethylphenylmethyl-4-Star-PEG[10] und 8 ml (2 mmol, c = 0.25 mol/l in Anisol)

Aluminiumtriisopropoxid. Die Lösung wird vier Stunden bei 70°C gerührt. Danach

wird das Lösungsmittel und restliches Monomer bei 70°C im Vakuum entfernt. Das

Reaktionsgemisch wird in 800 ml Aceton gelöst und zu 1.25 l n-Heptan zugegeben.

Man läßt eine Stunde absitzen und dekantiert das überstehende n-Heptan ab. Das

so erhaltene dunkelbraune Polymer wird zwei Stunden im Vakuum getrocknet und

erneut in 800 ml Aceton aufgenommen. Die dunkle Polymerlösung wird unter

heftigem Rühren mit einem KPG-Rührer zu 2 l eines Eis / 2 M Salzsäure-Gemisches

(1 kg Eis / 1 l 2M HCl) zuge tropft. Das so erhaltene Polymer – Pulver wird abfiltriert,

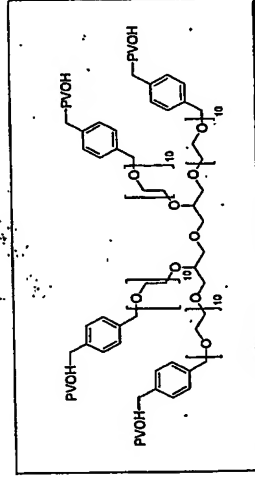
zwei mal mit je 250 ml Wasser neutral gewaschen und im Vakuum gefriertrocknet.

Das so erhaltene Polymer ist farblos und enthält kein Anisol mehr. Ausbeute: 37 g.

¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 4.93 – 4.81 (PVAc), 3.67 – 3.51 (PEG), 2.05 – 1.95

(PVAc), 1.93 – 1.68 (PVAc) ppm. GPC: M_w = 37.000 g/mol, M_n = 32.000 g/mol, M_w/

M_n = 1.16. DSC: T_m = 36°C.

Beispiel 5:**Herstellung von Tetrakis-****PVOH-methylphenylmethyl-4-****Star-PEG[10]**

In einem 100 ml Rundkolben werden 50 ml einer 1%igen methanolischen

Natronlauge im Wasserbad auf 50°C erwärmt. Hierzu wird über einen Zeitraum von

30 min. eine Lösung von 5 g Tetrakis-PVAc-methylphenylmethyl-4-Star-PEG[10]

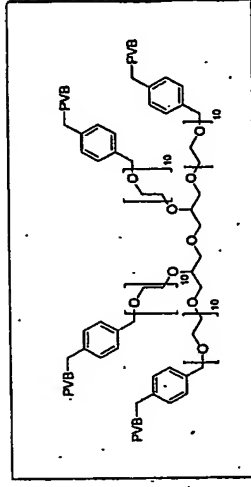
(Beispiel 4) in 100 ml Methanol zuge tropft. Nach Beendigung der Zugabe wird noch

30 min. gerührt. Der weiße Niederschlag wird abfiltriert, mit Methanol alkalifrei

gewaschen, und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 2.6 g. ¹H-NMR (500 MHz,

[D₂O-DSMO): δ = 6.83, 6.65 (2 x s, arom. H), 3.55 – 3.41 (PEG), 4.65, 4.46, 3.89,

3.84, 3.31, 1.44 – 1.33 (4 x s, 1 x m, PVOH) ppm. DSC: T_g = 45°C, T_m = 154°C.

Beispiel 6:**Herstellung von Tetrakis-PVB-****methylphenylmethyl-4-Star-****PEG[10]**

In einem 100 ml Rundkolben werden 1.7 g n-Butyraldehyd vorgelegt, hierzu wird eine

auf 65°C erhitze Lösung von 2.5 g Tetrakis-PVOH-methylphenylmethyl-4-Star-

PEG[10] (Beispiel 5) in 25 ml Wasser / 0.15 g konz. Schwefelsäure innerhalb von 2

min zuge tropft. Nach vollständiger Zugabe wird noch 0.5 g konz. Schwefelsäure

zugegeben und eine Stunde bei 55°C gerührt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur

wird der Niederschlag abfiltriert und mit Wasser neutral gewaschen. Das Polymer

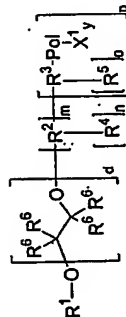
wird in 25 ml warmem Methanol gelöst und die Lösung wird zu 100 ml Wasser

gegeben. Das Polymer wird durch Filtration isoliert. Ausbeute: 4.2 g. ¹H-NMR (500

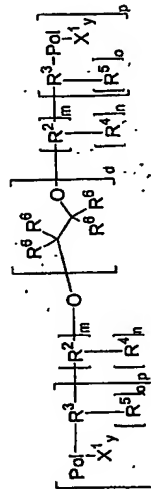
MHz, [D₂O-DSMO): δ = 6.87, 6.69 (2 x s, arom. H), 3.59 – 3.40 (PEG), 4.69 (m, CH),

4.63, 4.41, 3.81, 3.55, 3.31, 1.44 – 1.21 (PVOH & Alkylgruppen) ppm.

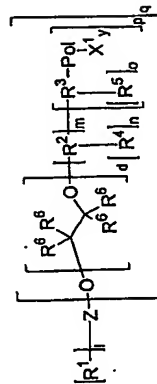
Polvinylpolymer auf Basis der Formeln IV, Va und IVb



Formel IV



Formel IVa



Formel IVb

worin

7. ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des

Die Hauptbestandteile der Elemente bezeugen Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff,

Periodensystems der Elemente; bevorzugt Kohlenstoff oder

... ist oder ein aromatisches Gründnerst mit mindestens vier

Silicium, ist, oder ein aromatisches Grating, ist bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor,

Kohlenstoff oder Phosphor austauscht sein können, und wobei bevorzugte

-----Nucleo oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Stickstoff oder Fluorprinot ausgedehnt sein können;

N₁, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Triazin, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten, oder ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist, welches auch Heteroatome wie Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, wobei sich bevorzugte aliphatische Grundgerüste des Grunns Cycloalkyl wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl,

Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, oder aus der Gruppe Cycloheteroalkyl, wie beispielsweise Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Thiofuran, Tetrahydrofuran, Pyran, Dihydroxyfuran, Tetrahydroxyfuran,

Oxepan, oder aus der Gruppe der Saccharide, wie beispielsweise Glucose, beta-Glucose, ableiten lassen, und

jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom, bevorzugt Fluor, sein. Bevorzugt besonders bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist, und

gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und

gleich oder verschieden ist und eine verbrückende $C_1 - C_{20}$ -kohlenstoffhaltige

silicium oder Sauerstoff bedeutet, und

-lich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und

... gleich qualitativ verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine $C_1 - C_{20} -$

kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und

gleichig oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine $C_1 - C_{20}$ -

kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet,

gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine $C_1 - C_{20}$ -

gleich auf vorbereitete Grunne besonders beheizt Wasserstoff und Methyl

bedeutet, und

gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und eine Zahl zwischen 5 und 100000 bedeutet, und

eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

Bei der Herstellung von wasserlöslichen Filmen und biologisch abbaubaren und wasserlöslichen Polymeren.

jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und

o jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und
p jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und

$$\left[\begin{array}{c} R^6 R^6 \\ | \quad | \\ R^1 - O - C - O - [R^2]_{lm} - [R^3] - X^1 \\ | \quad | \\ R^6 R^6 \end{array} \right]_d \cdot [R^4]_{ln} [R^5]_{lo} \cdot$$

Pol y gleich oder verschieden sein kann, und Null oder Eins ist, und für ein Homo- oder Copolymer auf der Basis eines Polyvinylesters, ein Homo- oder Copolymer auf der Basis eines Polyvinylalkohols oder ein Homo- oder Copolymer auf der Basis eines Polyvinylacetals, besonders bevorzugt Polyvinylbutyral steht.

2. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pol für ein Polymer auf Basis von Polyvinylacetat oder Polyvinylbutyral steht.

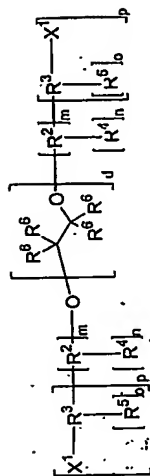
Formel la

4. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pol für ein Homopolymer auf der Basis von Polyvinylacetat steht.

5. Polymer gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Pol für ein Copolymer auf der Basis von Polyvinylacetat mit einem oder mehreren Olefinen mit 4 bis 20 C-Atomen steht.

6. Verwendung der Polymere gemäß Anspruch 1 bis 5 als Klebstoffkomponente, Emulgator, Detergentien, Schmiermittel, Lackkomponente, zur elektrischen Isolierung von Magneldrähten, für die Herstellung von Verbundglasfolien, als Haftgrundmittel, für Textilbeschichtungen, als Additiv für Kraftstoffe, Motoröle,

7. Initiatorsysteme, insbesondere zur Herstellung der Polymere gemäß Anspruch 1 bis 5, enthaltend mindestens einen Initiator der Formel I, Ia oder Ib, mindestens eine Metallverbindung der Formel II und gegebenenfalls mindestens einem Additiv der Formel III:



Formel 1

$$\left[\text{R}^1 - \text{Z} - \text{O} - \left[\text{C} \begin{array}{l} \text{R}^6 \text{R}^6 \\ \text{O} \end{array} \right] - \text{O} - \left[\text{R}^3 - \text{R}^4 \right]_d - \left[\text{R}^3 - \text{R}^5 \right]_e - \text{X} \right]_p \text{R}^9$$

Formel 1b



Formel II



Formel III

worin:

- 10 Z ein Zentralatom bedeutet und ein Atom der 13. bis 16. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Kohlenstoff, Silicium, Stickstoff, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel, besonders bevorzugt Kohlenstoff oder Silicium, ist, oder ein aromatisches Grundgerüst mit mindestens vier Kohlenstoffatomen ist, bei dem ein oder mehrere C-Atome durch Bor, Stickstoff oder Phosphor ausgetauscht sein können, und wobei bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Grundgerüste sich von Benzol, Biphenyl, Naphthalin, Anthracen, Phenanthren, Triphenylen, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Pyridazin, Pyrimidin, Triazin, Benzopyrrol, Benzotriazol, Benzopyridin, Benzopyrazidin, Benzopyrimidin, Benzopyrazin, Benzotriazin, Indolizin, Chinolizin, Carbazol, Acridin, Phenazin, Benzochinolin, Phenoxazin, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ableiten, oder ein cyclisches nicht-aromatisches Grundgerüst mit mindestens drei Kohlenstoffatomen ist, welches auch Heteroatome wie Stickstoff, Bor, Phosphor, Sauerstoff oder Schwefel enthalten kann, ist, wobei sich bevorzugte aliphatische Grundgerüste aus der Gruppe Cycloalkyl, wie beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclooctyl, Cyclononyl, oder aus der Gruppe Cycloheteroalkyl, wie beispielsweise Aziridin, Azetidin, Pyrrolidin, Piperidin, Azepan, Azocan, 1,3,5-Triazinan, 1,3,5-Trioxan, Oxetan, Furan, Dihydrofuran, Tetrahydrofuran, Pyran, Dihydropyran, Tetrahydropyran, Oxepan, Oxocan, oder aus der Gruppe der Saccharide, wie beispielsweise alpha-Glucose, beta-Glucose, ableiten lassen, und
- 15 X¹ jeweils gleich oder verschieden ist, und ein Halogenatom, bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod, besonders bevorzugt Chlor, Brom oder Iod ist, und

- R¹ gleich oder verschieden ist, und gleich Wasserstoff oder eine C₁ - C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- R² gleich oder verschieden ist und eine verbrückende C₁ - C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe zwischen dem Zentralatom Z und der initiiierenden Einheit [R³-X¹] oder Silicium oder Sauerstoff bedeutet, und
- R³ gleich oder verschieden ist und Kohlenstoff oder Silicium bedeutet, und
- R⁴ gleich oder verschieden ist und ein Wasserstoffatom oder eine C₁ - C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe ist, und
- R⁵ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine C₁ - C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe bedeutet, und
- R⁶ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff oder eine C₁ - C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Wasserstoff und Methyl bedeutet, und
- d gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und eine Zahl zwischen 5 und 100000 bedeutet, und
- l eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- m jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- n jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- o jeweils gleich oder verschieden ist und 1 oder 2 ist, und
- p jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- q eine ganze natürliche Zahl ist und für 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 steht, und
- M¹ jeweils gleich oder verschieden ist und ein Übergangsmetall der 3. bis 12. Gruppe des Periodensystems der Elemente, bevorzugt Chrom, Molybdän, Ruthenium, Eisen, Rhodium, Nickel, Palladium oder Kupfer, besonders bevorzugt Eisen oder Ruthenium ist, und
- X² jeweils gleich oder verschieden ist und Sauerstoff oder ein Halogenatom, besonders bevorzugt Fluor, Chlor, Brom oder Iod ist, und

Zusammenfassung

Neue Polyvinyl-Polymere

Die vorliegende Erfindung betrifft neue Polyvinyl-Polymere, Initiatorsysteme zu deren Herstellung und ein Verfahren zur Herstellung der Polymeren, sowie deren Verwendung als Klebstoffkomponente, Emulgator, Detergentien, Schmiermittel, Lackkomponente, zur elektrischen Isolierung von Magnetdrähten, für die Herstellung von Verbundglasfolien, als Haftgrundmittel, für Textilbeschichtungen, als Additiv für Kraftstoffe, Motoröle, Beton und in der Papierherstellung, zur Herstellung von wasserlöslichen Filmen und biologisch abbaubaren und wasserlöslichen Polymeren.

- L jeweils gleich oder verschieden ist und ein Ligand, bestehend aus einem kohlenstoffhaltigen Ligand wie z.B. Methyl, Phenyl, Cymol, Cumol, Toluyl, Mesityl, Xylol, Indenyl, Benzyliden, Cyclopentadienyl oder Carbonyl, ein stickstoffhaltiger Ligand, wie z.B. Triethylamin, Tetramethylethyldiamin, Pyridin, 2,2'-Bipyridyl, substituiertes 2,2'-Bipyridyl, 1,10-Phenanthrolin, Phenylpyridin-2-yl-methylenamin, Acetonitril, substituiertes Iimidazolidin oder Terpyridyl, ein phosphorhaltiger Ligand, wie z.B. Triphenylphosphin, Tricyclohexylphosphin, Bis(diphenylphosphino)ethan, Bis(diphenylphosphino)propan oder BINAP ist, und
- 10 r jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- s jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- t jeweils gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für Null, 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- 15 u eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4 und 5 steht, und
- M² gleich oder verschieden ist und ein Element der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems der Elemente, besonders bevorzugt Li, Mg, Ti, B, Al, P oder N ist, und
- 20 R⁷ gleich oder verschieden ist und Wasserstoff, ein Halogenatom oder eine C₁-C₂₀ - kohlenstoffhaltige Gruppe, besonders bevorzugt Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy oder i-Propoxy ist, und
- v gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- 25 w gleich oder verschieden ist und eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht, und
- x eine ganze natürliche Zahl ist und für 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 und 8 steht.
8. Verwendung eines oder mehrerer der Initiatorsysteme gemäß Anspruch 7 zur Herstellung der Polymere gemäß Anspruch 1 bis 5.
9. Verfahren zur Herstellung der Polymere gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß eines oder mehrere der Initiatorsysteme gemäß Anspruch 7 eingesetzt wird.